



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Manabu KANZAKI

Serial No.: 10/743,382

Filed: December 23, 2003

Art Unit: 1742

For: Nickel Alloy and Manufacturing Method for the Same

**CLAIM OF PRIORITY**

Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

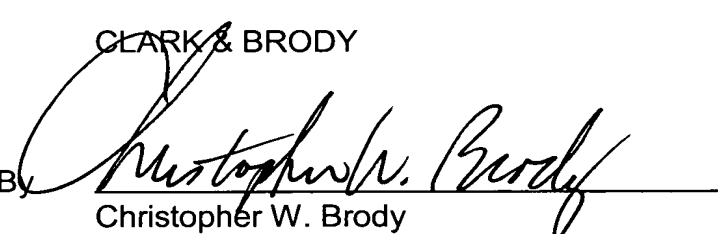
Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-374145 filed December 25, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-405037 filed December 3, 2003, and acknowledged in the Declaration of the subject application. A certified copy of each Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY

By

  
Christopher W. Brody  
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600  
Washington, DC 20006  
Telephone: 202-835-1111  
Facsimile: 202-835-1755  
Docket No.: 12054-0022  
Date: April 29, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月    3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 0 5 0 3 7  
Application Number:

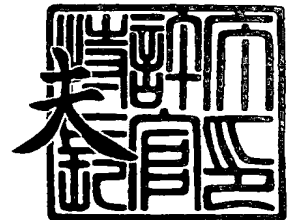
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 4 0 5 0 3 7 ]

出      願      人                      住 友 金 属 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 0 7 0 0 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 00059M0181  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C22F 1/10  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号  
                        住友金属工業株式会社内  
    【氏名】 神崎 学  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002118  
    【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100103481  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森 道雄  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-374145  
    【出願日】 平成14年12月25日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 038667  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9711249

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

質量%で、C:0.01~0.04%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上の結晶組織を有することを特徴とするニッケル基合金。

## 【請求項 2】

質量%で、C:0.01~0.04%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなる合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率で60%以上とすることを特徴とするニッケル基合金の製造方法。

## 【請求項 3】

質量%で、C:0.01~0.05%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Cr:10~35%、Ni:40~80%、Al:2%以下およびTi:0.5%以下を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上の結晶組織を有することを特徴とするニッケル基合金。

## 【請求項 4】

さらに、質量%で、Co:2.5%以下、Cu:1%以下、Nb+Ta:3.15~4.15%、Mo:8~10%およびV:0.035%以下からいずれか1種以上を含むことを特徴とする請求項3に記載のニッケル基合金。

## 【請求項 5】

質量%で、C:0.01~0.05%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Cr:10~35%、Ni:40~80%、Al:2%以下およびTi:0.5%以下を含み、残部がFeおよび不純物からなる合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度の断面減少率を $R_d$ (%)、最終の固溶化熱処理温度を $T$ (℃)としたとき、下記(1)式および(2)式を満たすことを特徴とするニッケル基合金の製造方法。

$$R_d \geq 40 \quad \cdots (1)$$

$$R_d \times (0.1 + 1 / \exp(T / 500)) \geq 10 \quad \cdots (2)$$

## 【請求項 6】

さらに、質量%で、Co:2.5%以下、Cu:1%以下、Nb+Ta:3.15~4.15%、Mo:8~10%およびV:0.035%以下からいずれか1種以上を含む合金に冷間加工を施すことを特徴とする請求項5に記載のニッケル基合金の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ニッケル基合金およびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材およびボルト等の構成部品に使用される、耐食性に優れたニッケル基合金（以下、「Ni 基合金」という）およびその製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

原子力発電所、または化学プラントで使用される配管や構造材および構成部品には、耐食性に優れた Alloy 690 (60Ni-30Cr) 等の Ni 基合金が使用されている。これら Ni 基合金の腐食事例の代表的なものとして、粒界応力腐食割れ (Intergranular Stress Corrosion Cracking: IGSCC) があり、IGSCC の発生防止は、Ni 基合金の安全性確保の観点から重要である。

## 【0003】

Ni 基合金や高 Ni 含有鋼の耐食性を向上させる方法として、耐食性に優れた元素を添加することによる成分設計による手法の他に、粒界を強化するため粒界に発生する Cr 欠乏層をなくすための熱処理を施したり、または粒界に Cr 炭化物を析出させるための熱処理を施す等の製造技術における対策が講じられている。

## 【0004】

例えば、特許文献 1 では、オーステナイトステンレス合金を対象として、IGSCC に対する耐性を改良するために、冷間加工工程およびアニール工程を制御することにより、“特別の” 粒界部分を増加させ、強化された耐粒界腐食性を示すような熱機械的処理が行われている。この処理では、対応粒界の比率を 60% 以上に増加させることで、耐食性を向上させるようにしている。

## 【0005】

ここで、対応粒界とは規則的な配列構造を有し、結晶粒界を挟み隣り合う結晶粒の片方を結晶軸の周りに回転したときに格子点の一部が隣の結晶粒の格子点と位置する粒界である。そして、粒界での構造の整合性がよく、粒界蓄積エネルギーが一般的な粒界に比べて小さく、その典型例が双晶粒界である。

## 【0006】

また、隣り合う結晶粒の方位差が小さい粒界（通常、粒界方位差が 15 度以下）は、低角粒界といわれる。そして、上記対応粒界および低角粒界以外の粒界はランダム粒界と呼ばれる。

## 【0007】

特許文献 1 に記載のオーステナイトステンレス合金では、その対応粒界のほとんどは双晶粒界となるが、通常の合金組織においては双晶粒界だけで結晶粒を構成することは少なく、周囲をランダム粒界に囲まれる。対応粒界は、表面に存在する粒界の腐食抑制に対しては有効であっても、応力腐食割れがランダム粒界を優先して進展する場合に、亀裂進展の抑制に十分ではない。

## 【0008】

このため、特許文献 1 で提案された処理方法によって、十分に耐 IGSCC 性が確保できるとは言えない。さらに、特許文献 1 では、低角粒界が合金の耐食性に及ぼす影響について何ら開示されていない。

## 【0009】

一方、特許文献 2 では、結晶粒界の態様を表す指標として低角粒界に着目し、低角粒界耐性を有する、航空機ガスタービン・エンジンの高熱部材、特に回転ブレードに有用な、単結晶製品として铸造可能な Ni 基超合金に関する発明が記載されている。

## 【0010】

しかしながら、特許文献 2 での低角粒界に関する知見は、低角粒界には秩序があり、高

角粒界よりも低い表面エネルギーを有し、さらに、高角粒界に比べて機械的、化学的性質に及ぼす効果が少なく、高角粒界に比べて好ましいとするに留まっている。このため、結晶粒界における低角粒界がNi基合金の特性に及ぼす、具体的な作用および効果について不明確である。

#### 【0011】

さらに、特許文献3では、結晶粒界の指標として高角粒界を取り上げて、その粒界割合を規定している。具体的には、オーステナイト系ステンレス鋼薄板の結晶組織を全結晶粒界に占める高角度結晶粒界の割合が85%を超えるように制御し、薄板の表面品質を高めることにしている。

#### 【0012】

ところが、特許文献3に開示されるオーステナイト系ステンレス鋼薄板は、建築物の内装材や、家庭用機器の素材として使用されるステンレス鋼であって、需要者側から表面の平滑度や光沢等が問題とされることから、表面品質の点で、特に、ローピングと呼ばれる肌荒れの発生を防止しようとするものである。したがって、特許文献3が対象とするのは、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造物および構成部品に使用され、耐食性、特に耐IGSCC性に優れた合金ではない。

#### 【0013】

【特許文献1】特許第2983289号公報（〔特許請求の範囲〕）

#### 【0014】

【特許文献2】特開平5-59473号公報（3頁～4頁）

【特許文献3】特開2002-1495号公報（〔特許請求の範囲〕、〔0004〕～〔0005〕）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

前述の通り、特許文献1で提案された処理方法では、対応粒界が表面に存在する粒界の腐食抑制に対しては有効であることから、対応粒界の比率を増加させることによって耐食性を向上させることができるが、応力腐食割れがランダム粒界を優先して進展する場合に、十分に耐IGSCC性が確保できるとは言えない。さらに、結晶粒界の耐食性について低角粒界に関する知見は開示されていない。

#### 【0016】

また、特許文献2および3では、結晶粒界の態様を表す指標として高角粒界および低角粒界に関する知見が開示されているが、特許文献2では具体的にどのような特性が得られるのか記載されておらず、さらに、特許文献3では耐食性に優れた配管、構造物および構成部品を対象とするものではない。

#### 【0017】

本発明は、上述した結晶粒界の態様改善に関するものであり、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造物およびボルト等の構成部品に使用される、耐食性、特に耐IGSCC性に優れたNi基合金およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

本発明者は、上記の課題を解決するため、Ni基合金について応力腐食割れ（SCC）試験による耐食性の評価結果と結晶粒界の態様改善との関係を詳細に検討を行った。その結果、結晶粒界における低角粒界の比率と耐応力腐食割れ性とは相関関係があり、低角粒界の比率を増加させることによって、耐IGSCC性を向上できることを明らかにした。

#### 【0019】

本発明は、上記知見により完成されたものであり、下記（1）および（2）のNi基合金、並びに（3）および（4）のNi基合金の製造方法を要旨としている。

（1）質量%で、C：0.01～0.04%、Si：0.05～1%、Mn：0.05～

1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上である結晶組織を有するNi基合金である。

(2) 質量%で、C:0.01~0.05%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Cr:10~35%、Ni:40~80%、Al:2%以下およびTi:0.5%以下を含み、残部がFeおよび不純物からなり、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上の結晶組織を有するNi基合金である。上記(2)のNi基合金では、さらに質量%で、Co:2.5%以下、Cu:1%以下、Nb+Ta:3.15~4.15%、Mo:8~10%およびV:0.035%以下からいずれか1種以上を含んでもよい。

(3) 質量%で、C:0.01~0.04%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:25~35%、Ni:40~70%、Al:0.5%以下およびTi:0.01~0.5%を含み、残部がFeおよび不純物からなる合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率Rdで60%以上とするNi基合金の製造方法である(以下、「第1の製造方法」という)。

(4) 質量%で、C:0.01~0.05%、Si:0.05~1%、Mn:0.05~1%、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Cr:10~35%、Ni:40~80%、Al:2%以下およびTi:0.5%以下を含み、残部がFeおよび不純物からなる合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度の断面減少率をRd(%)、最終の固溶化熱処理温度をT(℃)としたとき、下記(1)式および(2)式を満たすNi基合金の製造方法である(以下、「第2の製造方法」という)。

#### 【0020】

$$Rd \geq 40 \quad \dots (1)$$

$$Rd \times (0.1 + 1 / \exp(T/500)) \geq 10 \quad \dots (2)$$

上記(4)のNi基合金の製造方法(第2の製造方法)では、さらに、質量%で、Co:2.5%以下、Cu:1%以下、Nb+Ta:3.15~4.15%、Mo:8~10%およびV:0.035%以下からいずれか1種以上を含有した合金に冷間加工を施してもよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

本発明のNi基合金によれば、合金の化学組成を限定するとともに、結晶粒界における低角粒界比率を4%以上に規定することによって、耐食性、特に耐IGSCC性に優れたものとなる。したがって、本発明の製造方法では、原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材およびボルト等の構成部品に最適なNi基合金を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

上記に規定した本発明の内容を、化学組成、結晶組織および製造方法に区分して説明する。

#### 1. 化学組成(以下、%は質量%を示す)

C:0.01~0.04%、または0.01~0.05%

Cは、強度を確保するのに必要な元素である。その含有量が0.01%未満であると、合金の強度が不十分である。一方、第1の製造方法を採用する場合に、含有量が0.04%を超えると、結晶中のCr炭化物が粗大化し、耐応力腐食割れ性が低下する。このため、Cの含有量は、0.01~0.04%とし、好ましくは0.015~0.038%である。

#### 【0023】

これに対し、第2の製造方法を採用する場合には、C含有量の上限は、0.05%まで

許容される。したがって、この場合には、Cの含有量は0.01~0.05%とし、好ましくは0.015~0.04%である。

【0024】

Si: 0.05~1%

Siは、脱酸剤として使用される元素である。また、SiはCr炭化物の固溶下限温度を下げる作用があり、固溶C量を確保するのに有効である。これらの効果を得るには0.05%以上の含有が必要であるが、1%を超えて含有させると、溶接性が悪化するとともに、清浄度が低下する。このため、Siの含有量は0.05~1%とした。Si含有量の下限は、好ましくは0.07%である。また、Si含有量の上限は、好ましくは0.5%である。

【0025】

Mn: 0.05~1%

Mnは、不純物であるSをMnSとして固定し、熱間加工性を確保すると同時に、脱酸剤として有効な元素である。合金の熱間加工性を確保するには、0.05%以上の含有が必要であるが、1%を超えて過剰に含有させると、合金の清浄度が低下する。したがって、Mnの含有量は0.05~1%とした。Mn含有量の下限は、好ましくは0.07%であり、また、Mn含有量の上限は、好ましくは0.55%である。

【0026】

P、S: 0.015%以下、または0.02%以下

PおよびSは、通常の製鉄および製鋼工程において銑鉄やスクラップから不可避免的に混入してくる不純物元素であり、含有量が0.015%を超えると、耐食性に悪影響を及ぼす。このため、第1の製造方法を採用する場合には、PおよびSの含有量は、いずれも0.015%以下とした。しかし、第2の製造方法を採用する場合には、P含有量およびS含有量の上限は、0.02%まで許容される。

【0027】

Cr: 25~35%、または10~35%

Crは、合金の耐食性を維持するために必要な元素である。第1の製造方法を採用する場合には、その含有率が25%未満では要求される耐食性が確保できない。一方、その含有量が35%を超えると、熱間加工性が著しく悪化する。このため、第1の製造方法を採用する場合は、Cr含有量は、25~35%とすることが必要であり、好ましくは28~31%である。しかし、第2の製造方法を採用する場合には、Cr含有量の下限は、10%まで許容されるので、Cr含有量は10~35%であり、好ましくは28~31%である。

【0028】

Ni: 40~70%、または40~80%

Niは、合金が耐食性を確保するのに有効な元素である。特に、耐酸性および塩素イオン含有高温水中における耐粒界応力腐食割れ性を向上させるのに顕著な作用を発揮する。第1の製造方法を採用する場合に、この効果を得るには、40%以上含有させる必要がある。一方、含有量の上限は、Cr、Mn、Si等の他元素の含有量から70%となる。このため、第1の製造方法を採用する場合には、Ni含有量は40~70%とすることが必要であり、好ましくは50~65%である。これに対し、第2の製造方法を採用する場合には、Ni含有量の上限は、80%まで許容されるので、Cr含有量は40~80%であり、好ましくは50~70%である。

【0029】

Al: 0.5%以下、または2%以下

Alは、前記Siと同様に、脱酸剤として作用する元素である。本発明では、脱酸剤としてSiを添加するので、Alは無添加でもよい。Alを脱酸剤として添加し、第1の製造方法を適用する場合には、その含有量が0.5%を超えると、合金の清浄度を低下させるので、Alの含有量は0.5%以下とした。一方、Alを脱酸剤として添加し、第2の製造方法を適用する場合には、Al含有量の



限は、2%まで許容される。したがって、この場合は、A1含有量は2%以下であり、好ましくは0.5%以下である。

#### 【0030】

Ti: 0.01~0.5%、または0.5%以下

Tiは、合金の強度を高め、熱間加工性を向上させる作用がある。これらの効果を得るには、0.01%以上の含有が必要である。第1の製造方法を適用する場合には、その含有量が0.5%を超えると、TiNの形成によって強度を高める効果が飽和する。このため、第1の製造方法を採用する場合は、Tiの含有量は0.01~0.5%とした。

しかし、第2の製造方法を適用する場合には、Tiは、無添加でもよい。したがって、第2の製造方法を採用する場合には、Ti含有量は0.5%以下とした。

以下に示す元素は、第2の製造方法を採用して、本発明のNi基合金を製造する場合に任意添加することができる元素である。

Co: 0.25%以下

Coは、Niの置換元素として添加でき、Ni基合金の固溶強化に寄与する。しかし、添加により熱間加工性が劣化し、また高価にもなるため、Co含有量は0.25%とした。

#### 【0031】

Cu: 0.25%以下

Cuは、耐食性を向上させる元素として、必要に応じて添加することができる。一方、添加により熱間加工性が劣化するため、Cu含有量は0.25%以下とした。

NbおよびTa: 合計で3.15~4.15%

NbおよびTaは、炭化物を形成する傾向の強い元素であり、合金中のCを固定しCr炭化物の析出を抑制して、粒界の耐食性を向上させる作用があるので、必要に応じて添加する。これらの効果を得るには、NbおよびTaを単独に添加する場合は、含有量をそれぞれ3.15%以上にする必要がある。また、両者を同時に添加する場合には、合わせて3.15%以上にする必要である。

一方、その単独含有量または合計含有量が4.15%を超えると、熱間加工性および冷間加工性を損なうとともに、加熱脆化に対する感受性が高くなる。したがって、Nb、Taを単独に添加する場合には、それぞれの単独含有量を3.15~4.15%とし、両者を同時に添加する場合は、両者の合計含有量を3.15~4.15%とした。

Mo: 8~10%

Moは耐孔食性を向上させる効果があり、必要に応じて添加する。その効果を発揮するためには、8%以上添加することが必要である。一方、10%以上添加するとその効果が飽和し、金属間化合物が析出して耐食性を害する。したがって、Mo含有量は、8~10%とした。

V: 0.035%以下

Vは炭化物を形成して耐食性および強度向上に有効な元素として、必要に応じて添加できる。一方、0.035%以上添加すると、その効果は飽和し、加工性が低下する。したがって、V含有量は0.035%以下とした。

## 2. 結晶組織

本発明では結晶粒界の態様を表す指標として低角粒界に着目し、対象とする結晶組織を結晶粒界における低角粒界比率で規定している。この低角粒界比率(%)は、下記(a)式によって算出される。

#### 【0032】

$$\text{低角粒界比率} = (\text{低角粒界長さ}) / (\text{全粒界長さ} - \text{対応粒界長さ}) \times 100 \quad \dots (a)$$

上記(a)式において、低角粒界は粒界方位差5度以上15度以下の方位差を有するものとしている。本発明では、方位差の測定誤差を考慮し、低角粒界を規定する角度範囲の下限を5度とした。

#### 【0033】

また、対応粒界は、前述の通り、結晶粒界を挟み隣り合う結晶粒の片方を結晶軸の周り

に回転したときに格子点の一部が隣の結晶粒の格子点と位置して、両結晶に共通する副格子を有する粒界である。そして、共通する副格子を形成する原子数の逆数を $\Sigma$ 値と呼び、 $\Sigma$ 値が小さいほど、エネルギーも小さいとされる。上記(a)式では、対応粒界を $\Sigma$ 値が29以下のものとしている。

#### 【0034】

以下に、低角粒界長さ、対応粒界長さおよび全粒界長さの算出方法について説明する。まず、供試サンプルの表面に電子線を入射して、電子線と結晶との相互作用で非弾性散乱による菊池パターンを形成させ、その菊池パターンを処理、解析することによって、電子線が当てられた結晶粒の結晶方位を求める。

#### 【0035】

図1は、結晶粒の結晶方位を測定した結晶組織を示すイメージ図である。供試サンプルの表面を電子線で点状にスキャンし、それらの結果を合算すると、図1に示す結晶組織を示すイメージ図が得られる。

#### 【0036】

次に、粒界を挟み隣り合う各結晶の粒界方位差を測定する。その測定結果から、粒界方位差15度以下の低角粒界を見つけ出し、その低角粒界の長さを割り出す。低角粒界長さ割り出しは、点状にスキャンした結果から換算して行われる。図1のイメージ図において、粗大結晶粒のなかに低角度結晶粒界が存在している状況が観察できる。

#### 【0037】

図2は、例えば、前記図1に示す結晶組織のイメージ図における粒界方位差と粒界長さ分布との関係を示す図である。図2において、粒界方位差5度未満は、結晶方位の測定誤差を考慮して、粒界か否かの判断を行っていない。ここで、粒界方位差15度以下が低角粒界長さとして把握され、全方位差の合計が全粒界長さとして把握される。

#### 【0038】

次に、対応粒界長さを、低角粒界長さの場合と同様に測定する。前述の通り、対応粒界は、共通する副格子を形成する原子数の逆数を $\Sigma$ 値として、 $\Sigma$ 値が29以下のものを対応粒界としてその長さを測定する。

#### 【0039】

上記で測定された低角粒界長さ、対応粒界長さおよび全粒界長さをを用いて、上記(a)式により、低角粒界比率(%)が算出される。

#### 【0040】

図3は、後述する実施例1の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。図4は、後述する実施例2の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。

図3および図4に示すように、低角粒界比率4%以上で優れた耐粒界応力腐食割れ性を示し、4%未満では耐粒界応力腐食割れ性の劣化が見られる。したがって、本発明で対象とする結晶組織は、結晶粒界における低角粒界比率を4%以上にする必要がある。

#### 【0041】

なお、本発明では、低角粒界比率をなるべく多くすれば耐応力腐食割れ性を向上できることから、低角粒界比率の上限を定めない。

### 3. 製造方法

(第1の製造方法について)

本発明の第1の製造方法は、上記組成の合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率Rdで60%以上に行っている。冷間加工に際して、最終の冷間加工度をRdで60%以上確保することによって、冷間加工後の結晶組織を低角粒界比率4%以上に行うことができる。

#### 【0042】

図5は、後述する実施例1の結果に基づく最終の冷間加工度(Rd%)と低角粒界比率(%)との関係を示す図である。同図に示すように、最終の冷間加工度がRdで60%以上になると、結晶中の低角粒界比率は4%以上を満足する。一方、冷間加工度が60%未

満では、低角粒界比率も 4 % 未満となる。図 5 に示す結果から、本発明の製造方法では、最終の冷間加工における加工度を  $R_d$  で 60 % 以上にすることが必要がある。

#### 【0043】

本発明の第 1 の製造方法では、最終の冷間加工における加工度を規定している。これは、途中工程の冷間加工における加工度は、冷間加工後の結晶組織における低角粒界比率とは、何ら相関が見られないことによる。

#### 【0044】

本発明で採用する冷間加工方法は、板材の場合には圧延加工であり、管材の場合には圧延加工または抽伸加工である。通常、冷間加工ままでは延性が低いため、冷間加工に際して、適宜、固溶化熱処理を施す。また、冷間加工を施した後に、固溶化熱処理を施せば、粒界の  $C_r$  欠乏層をなくすることができるので、より耐食性の高い  $Ni$  基合金を得ることができる。

$Alloy 690$  等の  $Ni$  基合金では固溶化熱処理を施した後に、粒界に炭化物を析出させるための熱処理を施すことができる。炭化物の析出は、粒界蓄積エネルギーの大きいランダムな粒界に起こり易く、その析出熱処理は、通常  $700^{\circ}C$  前後で行われる。このため、析出熱処理にともなって  $Ni$  基合金の結晶構造は変化することがなく、結晶粒界における低角粒界の性質はそのまま保持される。

(第 2 の製造方法について)

本発明の第 2 の製造方法では、冷間加工に際して、最終の冷間加工度を  $R_d$  で 60 % 以上とすることなく、40 % 以上とし（すなわち、下記 (1) 式を満足し）、かつ最終の冷間加工における加工度の断面減少率を  $R_d$  (%)、最終の固溶化熱処理温度を  $T (^{\circ}C)$  としたとき、下記 (2) 式を満足することによっても、冷間加工後の結晶組織を低角粒界比率で 4 % 以上にすることができる。

#### 【0045】

$$R_d \geq 40 \quad \dots (1)$$

$$R_d \times (0.1 + 1 / \exp(T / 500)) \geq 10 \quad \dots (2)$$

これは、固溶化熱処理は、冷間加工後のランダム粒界化を抑制し、断面減少率  $R_d$  が小さくても、冷間加工後の結晶組織を低角粒界比率で 4 % 以上にすることができるためである。

#### 【0046】

本発明の第 2 の製造方法においても、最終の冷間加工における加工度を規定している。これは、途中工程の冷間加工における加工度は、冷間加工後の結晶組織における低角粒界比率とは、何ら相関が見られないことによる。

以下に、本発明の第 2 の製造方法を採用すれば、最終の冷間加工度とその後に行う固溶化熱処理温度を調整することにより、冷間加工後の結晶組織の低角粒界比率を 4 % 以上にできることを図 6 および図 7 を用いて説明する。

図 6 は、後述する実施例 2 の結果に基づく最終の冷間加工度 ( $R_d$  %) と低角粒界比率 (%) との関係を示す図である。同図によれば、図 4 に示した結果とは異なり、最終の冷間加工度  $R_d$  が 40 % 以上になれば、結晶中の低角粒界比率が 4 % 以上を満足する場合があることを示している。

前述の通り、低角粒界とは、隣り合う結晶粒の粒界方位差が小さい粒界である。最終の冷間加工時には、加工度が高いほど結晶の方位は圧延に対して平行な方向に揃えられる傾向が強くなり、低角粒界が生成し易くなる。

最終の冷間加工後に固溶化熱処理を行うと、通常、この固溶化熱処理は再結晶熱処理を兼ねるものであるから、再結晶により生成する新たな結晶は、元の結晶とは方位が異なるランダム粒界からなることが多い。

最終の冷間加工後の組織を再結晶後も残留させるには、再結晶の成長を抑制することが有効である。また、再結晶の駆動力は、再結晶前の冷間加工により蓄積された歪みエネルギーと再結晶温度が主要な因子となる。

#### 【0047】

そこで、歪エネルギー（最終の冷間加工における断面減少率  $R_d$ （%））と再結晶温度（固溶化熱処理温度  $T$ （℃））の関係に着目し、下記（１）式および（２）式を満足することにより、低角粒界比率を４％以上にできることを明らかにした。

$$R_d \geq 40 \quad \cdots (1)$$

$$R_d \times (0.1 + 1 / \exp(T / 500)) \geq 10 \quad \cdots (2)$$

図７は、上記（２）式の左辺と低角粒界比率（%）との関係を示す図である。図６および図７から分かるように、最終の冷間加工度  $R_d$  が４０％以上で、かつ上記（２）式の左辺が１０以上を満足すると、結晶中の低角粒界比率は４％以上を確保することができる。

#### 【実施例】

##### 【００４８】

#### （実施例１）

本発明の第１の製造方法による効果を、実施例に基づいて説明する。表１に示す３種類の化学組成の  $Ni$  基合金（合金No. A、B、C）を真空溶解法で溶製し、鍛造後、熱間加工によって厚さ４０mmの板材に圧延した。

##### 【００４９】

【表１】

表１

合金 No	化 学 組 成 （質量%）					残部：Fe および不純物			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al
A	0.018	0.20	0.30	0.010	$\leq 0.001$	59.75	29.30	0.35	0.14
B	0.020	0.47	0.19	0.010	0.001	62.90	26.20	0.20	-
C	0.019	0.15	0.53	0.010	0.001	55.30	34.50	0.10	0.15

##### 【００５０】

引き続き、得られた板材に１回～３回の冷間加工（冷間圧延  $CR$ ）および固溶化熱処理（ $MA$ ）を施した。表２では冷間圧延での加工度として  $R_d$ （%）と固溶化熱処理での加熱温度（℃）を示している。

##### 【００５１】

最終の冷間加工後、耐食性の評価と低角粒界比率を測定した。まず、耐食性の評価は、板材から  $U$  ベンド試験片を切り出して、定歪み法による  $SCC$  試験にて行った。試験条件は１０％  $NaOH$  溶液に１０％  $Fe_3O_4$  を添加し、 $Ar$  加圧脱気で、温度は３５０℃、試験時間は５００hとした。 $SCC$  試験後、供試サンプルの断面を研磨し、エッチング後光学顕微鏡で観察して、最大割れ深さ（mm）を測定した。その結果を表２に示す。

##### 【００５２】

さらに、各供試サンプルについて低角粒界比率を測定した。測定方法は、 $SEM-EBSP$ （Secondary Electron Microscopy-Electron Back Scattering Pattern）を用いて、 $Ni$  基合金の圧延方向に平行な断面を１５０倍程度の倍率で観察して行った。

##### 【００５３】

この低角粒界比率（%）は、低角粒界は粒界方位差５度以上１５度以下とし、対応粒界を  $\Sigma$  値が２９以下として、下記(a)式によって算出した。計算結果を表２に示す。

##### 【００５４】

$$\text{低角粒界比率} = (\text{低角粒界長さ}) / (\text{全粒界長さ} - \text{対応粒界長さ}) \times 100 \quad \cdots (a)$$

##### 【００５５】

【表 2】

加工 No.	合金 No.	冷間加工 (C R) ・ 固溶化熱処理 (M A)							測定結果		区 分
		初回処理		途中処理		最終処理		処理 回数	最大	低角粒	
		C R (Rd%)	M A (℃)	C R (Rd%)	M A (℃)	C R (Rd%)	M A (℃)		割れ深さ (mm)	界比率 (%)	
1	A	—	—	—	—	90	1100	1	0.000	7.0	本 発 明 例
2	B	20	900	20	900	80	900	3	0.009	7.2	
3	C	50	900	—	—	90	1200	2	0.085	7.6	
4	A	50	1100	—	—	90	1100	2	0.138	10.2	
5	B	50	1100	—	—	90	1100	2	0.150	9.6	
6	C	50	1100	—	—	90	1100	2	0.093	10.0	
7	A	50	1200	—	—	90	1100	2	0.054	8.4	
8	B	50	1200	—	—	90	1100	2	0.110	9.3	
9	C	50	1200	—	—	90	1100	2	0.020	8.5	
10	A	50	1100	—	—	60	1100	2	0.035	6.0	
11	A	50	1100	—	—	70	1100	2	0.066	4.7	
12	A	50	1100	—	—	80	1100	2	0.010	6.9	
13	A	50	900	—	—	*50	1200	2	0.500	*1.0	比 較 例
14	B	50	1100	—	—	*30	1100	2	1.300	*0.0	
15	C	50	1100	—	—	*30	900	2	0.380	*1.4	
16	A	50	1200	—	—	*10	1100	2	1.220	*0.0	

注) 表中で\*を付したものは、本発明の規定範囲外であることを示す。

## 【0056】

図3は、上記実施例1の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。同図に示すように、低角粒界比率4%以上になると、SCC試験での最大割れ深さが0.200mm以下となり優れた耐応力腐食割れ性を示すのに対し、低角粒界比率4%未満では耐応力腐食割れ性に劣化が見られる。したがって、耐食性に優れるNi基合金を得るには、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上必要であることが分かる。

## 【0057】

図5は、上記実施例1の結果に基づく最終の冷間加工度(Rd%)と低角粒界比率(%)との関係を示す図である。同図に示すように、最終の冷間加工度がRdで60%以上になると、低角粒界比率は4%以上を満足し、冷間加工率が60%未満になると、低角粒界比率も4%未満になることが分かる。

(実施例2)

本発明の第2の製造方法による効果を、実施例2に基づいて説明する。表3に示す化学組成のNi基合金(合金D~O)を真空溶解法で溶製し、鍛造後、熱間加工によって厚さ4

0 mmの板材に圧延した。

【0058】

【表3】

表3

合金 No	化学組成 (質量%)						残部: Fe および不純物			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	その他
D	0.018	0.25	0.60	0.008	≤0.001	52.00	30.50	—	—	—
E	0.023	0.30	0.43	0.009	0.002	58.35	29.85	0.30	—	—
F	0.021	0.38	0.32	0.010	0.001	70.01	26.80	0.35	0.30	Co : 0.5
G	0.020	0.35	0.33	0.011	≤0.001	59.50	31.05	0.25	0.13	Cu : 0.2
H	0.032	0.25	0.25	0.005	0.006	58.20	28.00	0.33	0.50	Nb : 3.50
I	0.020	0.33	0.54	0.010	0.005	55.35	30.05	0.15	0.20	Ta : 3.50
J	0.030	0.18	0.35	0.008	0.003	49.85	32.00	0.18	0.15	Nb : 2.50 Ta : 1.20
K	0.022	0.28	0.40	0.010	0.005	50.05	29.95	0.40	0.30	Mo : 9.5
L	0.025	0.35	0.55	0.008	≤0.001	55.58	30.80	0.35	0.18	V : 0.020
M	0.040	0.32	0.31	0.009	0.002	65.30	20.01	0.43	0.75	Co : 0.8 Nb : 3.20 Mo : 8.1
N	0.019	0.40	0.50	0.010	0.003	58.50	28.50	0.30	0.45	Co : 0.5 V : 0.010
O	0.022	0.45	0.35	0.008	0.002	60.05	29.50	0.40	0.55	Co : 0.6 Cu : 0.5 V : 0.015

【0059】

引き続き、得られた板材に1回～3回の冷間加工（冷間圧延CR）および固溶化熱処理（MA）を施した。表4では冷間圧延での加工度としてRd（%）と固溶化熱処理での加熱温度（℃）を示している。

【0060】

最終の冷間加工後、耐食性の評価、ならびに低角粒界比率を測定した。耐食性の評価および低角粒界比率の測定は、前述の実施例1で説明した方法と同じ方法で行った。その結果を表4に示す。

【0061】

【表 4】

表 4												
加 工 No.	合 金 No.	冷間加工（CR）・固溶化熱処理（MA）								測定結果		区 分
		初回処理		途中処理		最終処理		処理	*Rd	最大	低角粒	
		CR (Rd%)	MA (℃)	CR (Rd%)	MA (℃)	CR (Rd%)	MA (℃)	回数 (回)		割れ深さ (mm)	界比率 (%)	
17	D	50	1200	—	—	60	1200	2	11.4	0.088	5.5	本 発 明 例
18	E	50	1100	—	—	50	1100	2	10.5	0.110	4.5	
19	F	50	1000	—	—	60	1100	2	12.6	0.090	6.0	
20	G	50	1100	—	—	70	1100	2	14.8	0.066	5.0	
21	H	50	1100	—	—	70	1100	2	16.5	0.100	5.2	
22	I	50	1200	—	—	40	900	2	10.6	0.070	4.5	
23	J	50	1100	—	—	80	1100	2	16.9	0.050	6.5	
24	K	50	1100	—	—	80	1100	2	16.9	0.120	6.0	
25	L	50	1100	—	—	80	1000	2	18.8	0.085	5.5	
26	M	50	1200	—	—	90	1200	2	17.2	0.096	6.3	
27	N	50	1100	—	—	90	1100	2	19.0	0.055	9.2	
28	O	50	1200	—	—	90	1100	2	19.0	0.073	7.6	
29	D	50	1100	—	—	*30	1100	2	*6.3	0.800	0.8	比 較 例
30	E	50	1100	—	—	*40	1200	2	*7.6	1.050	0.5	
31	F	50	1200	—	—	*50	1200	2	*9.5	0.660	1.2	
32	G	50	1200	—	—	*20	1100	2	*4.2	0.330	1.3	

注-1) 表中で\*を付したものは、本発明の規定範囲外であることを示す。

-2) 表中の \*Rd は、(2) 式の左辺:  $Rd \times (0.1 + 1/\exp(T/500))$  を示している。

### 【0062】

図 4 は、上記実施例 2 の結果に基づく低角粒界比率 (%) と SCC 試験での最大割れ深さ (mm) との関係を示す図である。同図に示すように、低角粒界比率が 4 % 以上になると、SCC 試験での最大割れ深さが 0.200 mm 以下となり優れた耐応力腐食割れ性を示すのに対し、低角粒界比率が 4 % 未満では耐応力腐食割れ性に劣化が見られる。したがって、この場合も、耐食性に優れる Ni 基合金を得るには、結晶粒界における低角粒界比率が 4 % 以上必要であることが分かる。

### 【0063】

図 6 は、上記実施例 2 の結果に基づく最終の冷間加工度 (Rd %) と低角粒界比率 (%) との関係を示す図である。同図に示すように、この場合も、最終の冷間加工度 Rd が 60 % 以上になると、低角粒界比率は 4 % 以上を満足するが、冷間加工率が 60 % 未満では、一部を除き、低角粒界比率が 4 % に達しなくなることが分かる。

図 7 は、前記 (2) 式の左辺と低角粒界比率 (%) との関係を示す図である。同図に示すように、前記 (2) 式の左辺が 10 以上になると、結晶中の低角粒界比率は 4 % 以上を満足することができる。

したがって、図 6 および図 7 から、最終の冷間加工度 Rd を 60 % 以上と高くしなくても

、固溶加熱処理温度を調整することで、低角粒界比率を高くすることができる。すなわち、前記(1)式および(2)式を満足するように、最後の冷間加工およびその後の固溶加熱処理を行うことで、低角粒界比率を4%以上にすることができる。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明のNi基合金およびその製造方法によれば、合金の化学組成を限定するとともに、結晶粒界における低角粒界比率を4%以上に規定することによって、耐食性、特に耐IGSCC性に優れたものとなり、配管、構造物およびボルト等の構成部品に最適なNi基合金を提供することができる。これにより、本発明のNi基合金は、原子力発電所、または化学プラントに用いられる構成部品用として広く適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】結晶粒の結晶方位を測定した結晶組織を示すイメージ図である。

【図2】前記図1に示す結晶組織のイメージ図における粒界方位差と粒界長さ分布との関係を示す図である。

【図3】実施例1の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。

【図4】実施例2の結果に基づく低角粒界比率(%)とSCC試験での最大割れ深さ(mm)との関係を示す図である。

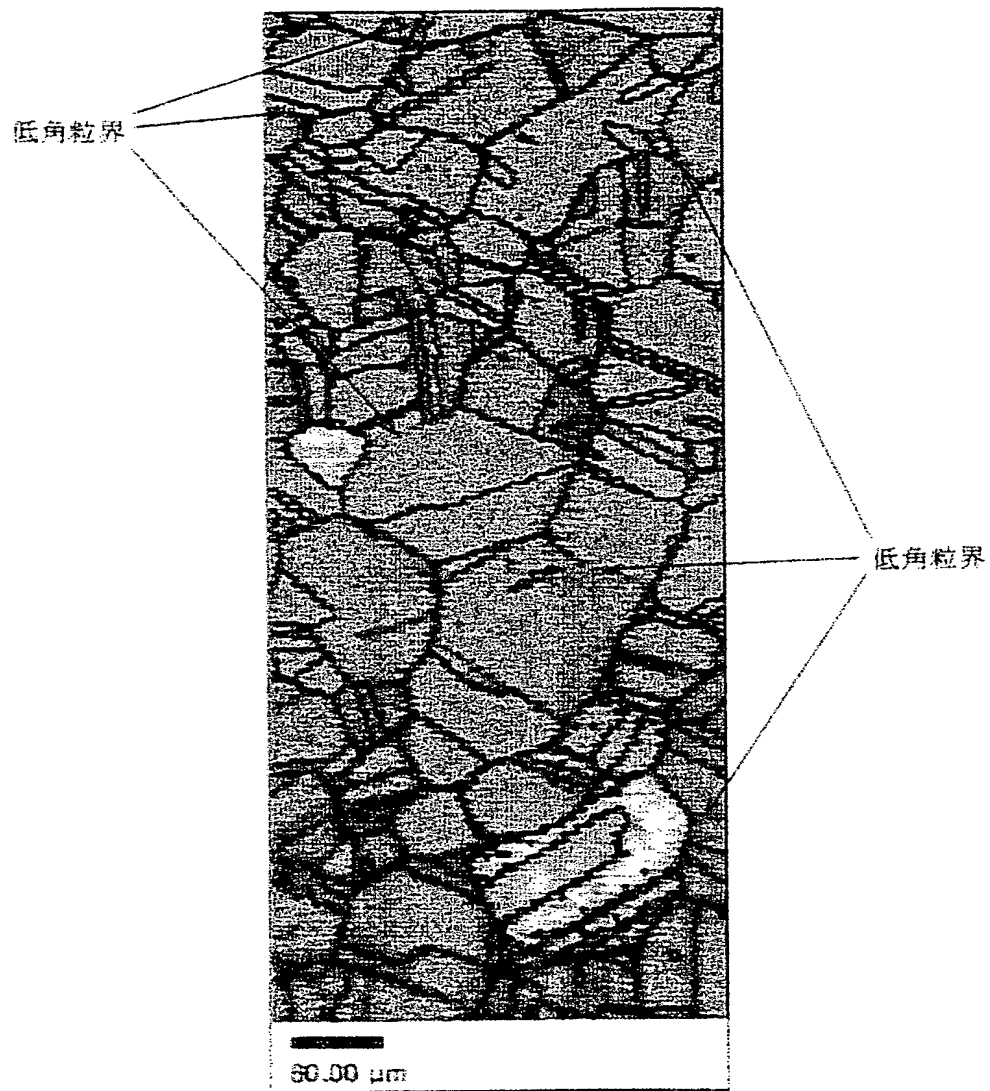
【図5】実施例1の結果に基づく最終の冷間加工度(Rd%)と低角粒界比率(%)との関係を示す図である。

【図6】実施例2の結果に基づく最終の冷間加工度(Rd%)と低角粒界比率(%)との関係を示す図である。

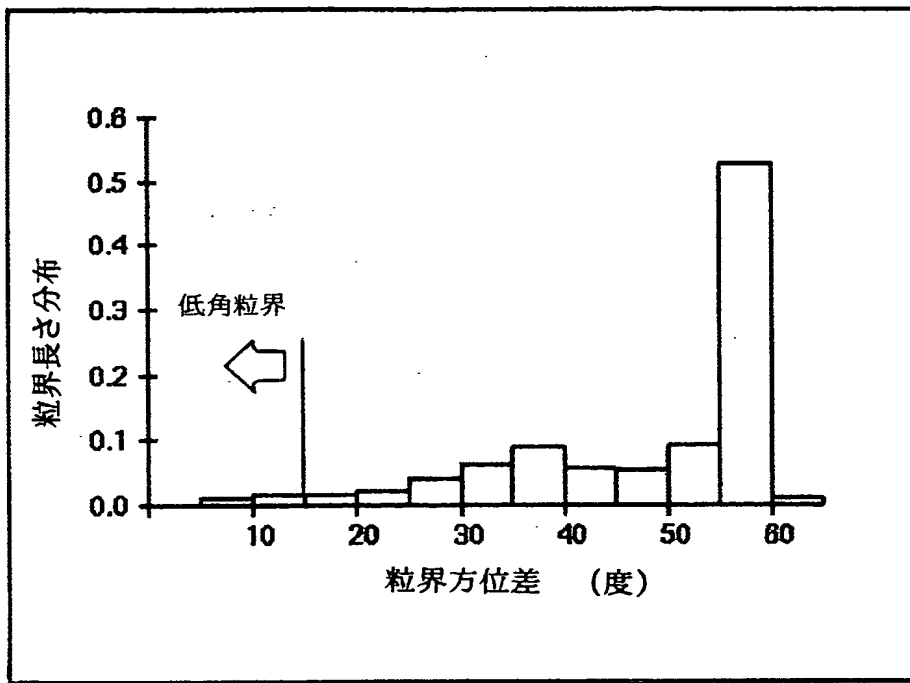
【図7】本発明で規定する(2)式の左辺と低角粒界比率(%)との関係を示す図である。



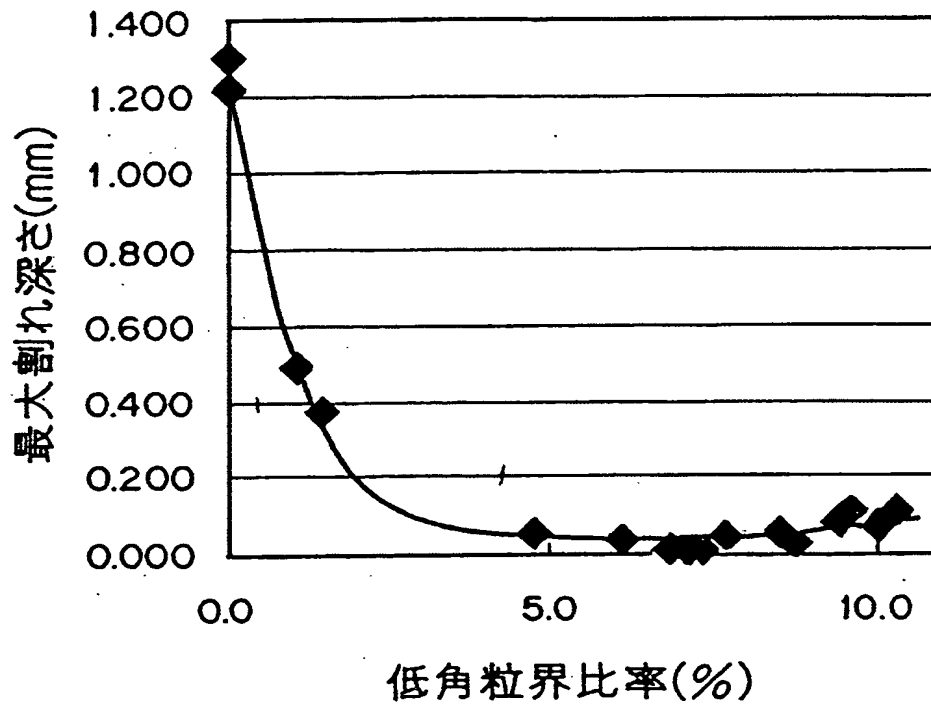
【書類名】図面  
【図 1】



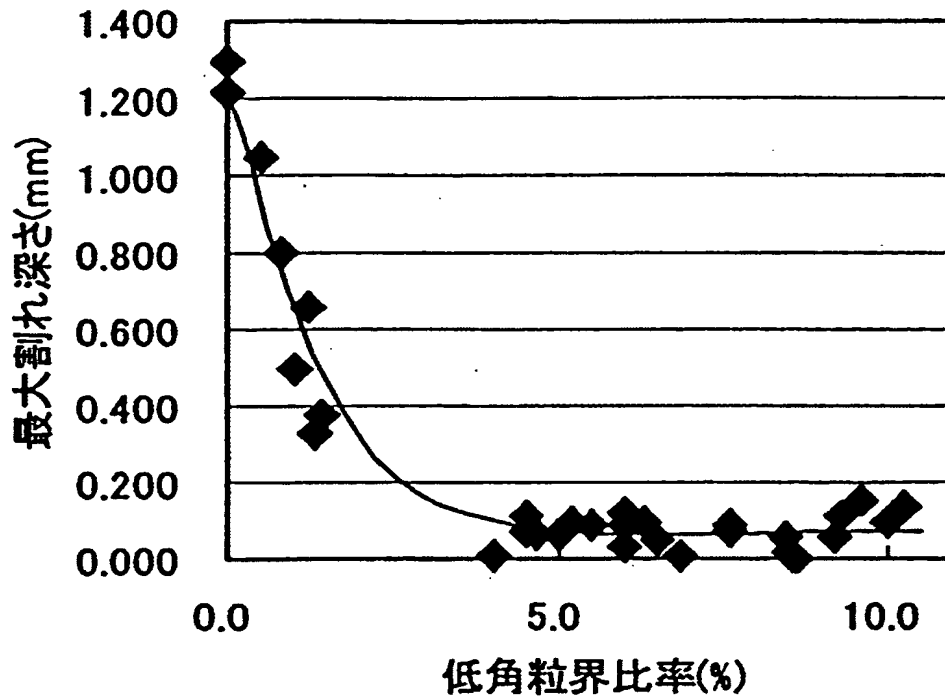
【図 2】



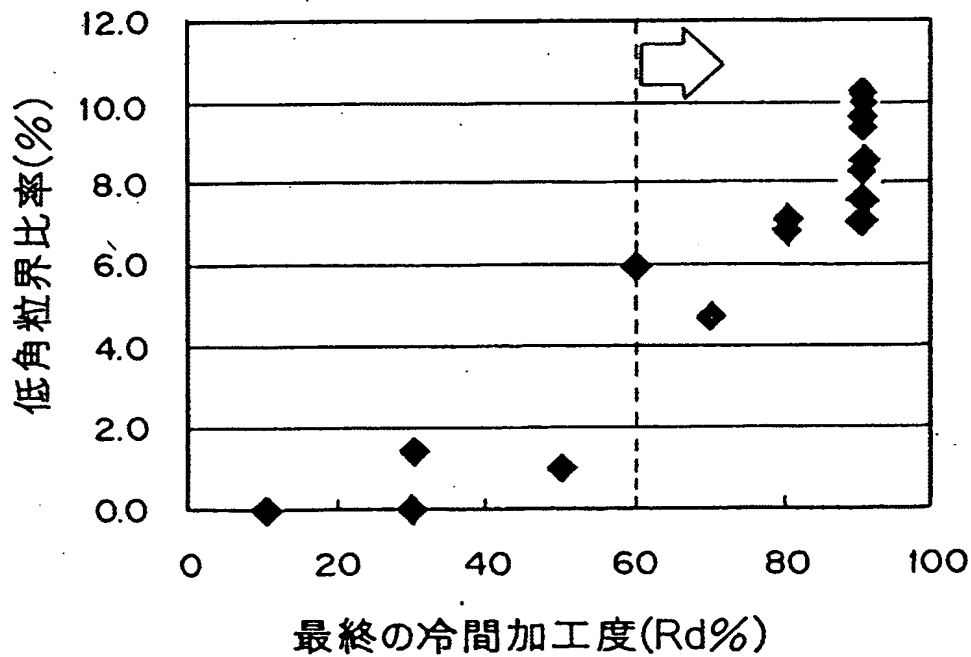
【図 3】



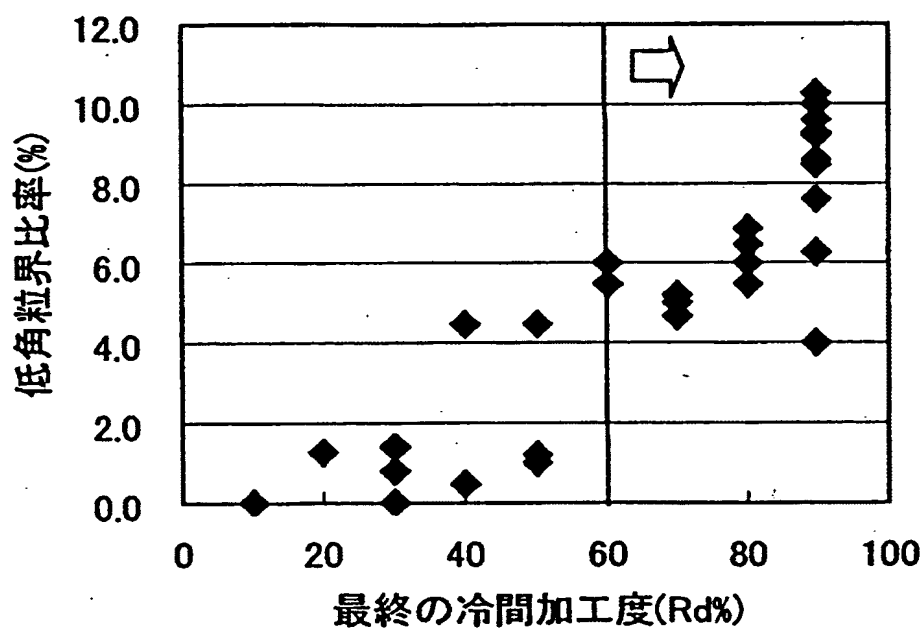
【図 4】



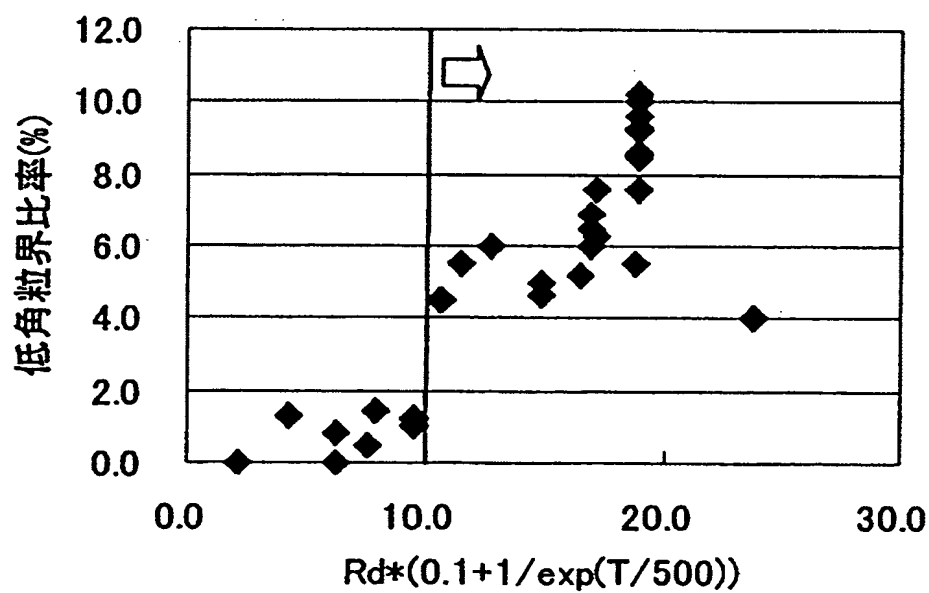
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】原子力発電所、または化学プラントに用いられる配管、構造材および構成部品に最適なNi基合金を提供する。

【解決手段】(1) C、Si、Mn、P、S、Cr、Ni、AlおよびTi等の化学組成を限定し、結晶粒界における低角粒界比率が4%以上の結晶組織を有することを特徴とするNi基合金である。(2) 上記組成の合金に冷間加工を施し、最終の冷間加工における加工度を断面減少率で60%以上とすること、または、最終の冷間加工における加工度の断面減少率を $R_d$ (%)、最終の固溶化熱処理温度を $T$ (℃)としたとき、下記(1)式および(2)式を満たすことを特徴とするNi基合金の製造方法である。

$$R_d \geq 40 \quad \cdots (1), \quad R_d \times (0.1 + 1/\exp(T/500)) \geq 10 \quad \cdots (2)$$

【選択図】図4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 0 5 0 3 7
受付番号	5 0 3 0 1 9 9 6 4 6 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年12月 3日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002118
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
【氏名又は名称】	住友金属工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100103481
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東難波町 5 丁目 1 7 番 2 3 号 住友 生命尼崎ビル 森道雄特許事務所
【氏名又は名称】	森 道雄

特願 2 0 0 3 - 4 0 5 0 3 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友金属工業株式会社